PCT WELTORGANISATION FUR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶:

C08G 69/28, 69/46, C08J 3/00, 5/00

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 97/24389

A1 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum:

10. Juli 1997 (10.07.97)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/CH95/00307

(22) Internationales Anmeldedatum:

27. December 1995

(27.12.95)

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): RHONE-POULENC VISCOSUISSE S.A. [CH/CH]; Patentableilung IB, CH-6021 Emmenbrücke (CH).

(72) Erfinder; und

- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BERGER, Luzius {CH/CH}; Rosenstrasse 19, CH-6010 Kriens (CH). STEHR, Hans [CH/CH]; Kuhbühl 4, CH-6043 Adligenswil (CH). ZEMP, Niklaus [CH/FR]; 7, impasse Marcel-Ricard, F-81000 Albi (FR).
- (74) Anwalt: HERRMANN, Peter: Rhône-Poulenc Viscosuisse S.A., Patentabteilung IB, CH-6021 Emmenbrücke (CH).

(81) Bestimmungsstaaten: BR, CN, JP, KR, RU, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht

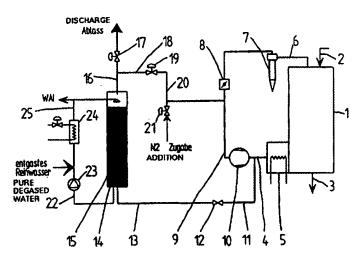
Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: PROCESS FOR SUBSEQUENT CONDENSATION OF POLYCONDENSATES, IN PARTICULAR OF POLYAMIDE 6.6

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM NACHKONDENSIEREN VON POLYKONDENSATEN, INSBESONDERE VON POLYAMID 6.6

(57) Abstract

The invention relates to a process for onestage subsequent condensation of polycondensates, in particular of polyamide 6.6 granules in a fluidised bed reactor (1). During said process, a partial stream of a carrier gas, where nitrogen (N2) is used as the carrier gas, is removed at a temperature of 20-230 °C from the main stream and is conveyed in such a manner through a gas washing column (15) charged with water that the partial stream of conditioned carrier gas is returned with a point of condensation of 10-80 °C (100 % of relative humidity) into the main stream of the carrier gas. During the cooling phase of the granules, return of the partial stream of carrier gas is stopped. After cooling, the granules are removed and used directly in other applications. Said process achieves the designated viscosity and also a precisely defined level of humidity in the polymer, which level is important for further processing.



(57) Zusammenfassung

In einem Verfahren zum einstufigen Nachkondensieren von Polykondensaten, insbesondere von Polyamid 6.6-Granulat in einem Wirbelschichtreaktor (1) wird unter Verwendung von Stickstoff (N2) als Trägergas ein Teilstrom des Trägergases mit einer Temperatur von 20-230 °C dem Hauptstrom entnommen und durch eine mit Wasser beschickte Gaswaschkolonne (15) so geführt, dass der Teilstrom des konditionierten Trägergases mit einem Taupunkt von 10-80 °C (100 % relative Feuchtigkeit) in den Hauptstrom des Trägergases zurückgeführt wird. In der Abkühlphase des Granulats, wird die Zufuhr des Teilstroms des Trägergases abgesteilt. Nach dem Abkühlen kann das Granulat ausgetragen und direkt weiterverwendet werden. Mit dem erfindungsgemässen Verfahren wird nicht nur die gewünschte Viskosität, sondern auch eine für die Weiterverarbeitung wichtige genau definierte Feuchtigkeit im Polymer erzielt.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungam	NZ	Neusceland
BF	Burkina Paso	EE.	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JР	Japan	RO	Rumānien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KĢ	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakci
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	L.R	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tachechoslowakei	ŁU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Мопасо	1T	Trinidad und Tobago
DK	Danemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EB	Bstland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanies	MŁ	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finaland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		
	51.00				

1

Verfahren zum Nachkondensieren von Polykondensaten, insbesondere von Polyamid 6.6.

- Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum einstufigen Nachkondensieren von Polykondensaten, insbesondere von Polyamid 6.6 Granulat in einem Wirbelschichtreaktor unter Verwendung von Stickstoff (N_2) als Trägergas.
- Zur Herstellung von Filamenten aus Polykondensaten für ist zur Einstellung Industriegarne Polymerisationsgrades eine thermische Nachbehandlung in festem Zustand erforderlich, die allgemein unter der Bezeichnung Nachkondensation bekannt ist. Nachkondensation von Polyamid 66 wird gewöhnlich das Polyamid in Granulatform in der Wärme behandelt, oder das Granulat wird von einem Inertgas, in der Regel von trockenem Stickstoff durchströmt. Ein Teil des mit Feuchtigkeit und Verunreinigungen beladenen Durchtritt durch Inertgases wird nach dem 20 Granulatbett abgeblasen. Im Inertgaskreislauf befinden sich häufig Entfeuchtungsaggregate wie Tiefkühlfallen, Silikagel oder Molekularsiebe zum Trocknen des Polymers.
- 25 Alle bekannten Verfahren zur Nachkondensation von Polyamid 6.6 benötigen sehr lange Nachkondensationszeiten, in der Regel mehr als 20 Stunden.

WO 97/24389 PCT/CH95/00307

2

Bei der Nachkondensation im festen Zustand wird in der Regel mit Granulat begonnen, welches nicht vollständig trocken ist. Die Einstellung der Feuchte in einem Polyamidgranulat durch Zugabe von Wasser ist bekannt. So wird im Verfahren nach der EP-A-0092898 in wenigsten zwei Stufen zunächst nachkondensiert und anschliessend in einer Konditionierungsphase eine geregelte Menge Wasser dem Polyamid unmittelbar vor dem Aufschmelzen dem Extruder zugeführt. Mit dem bekannten Verfahren soll der Wassergehalt im Polymer vor dem Extrudieren möglichst genau eingestellt werden. Die Zudosierung von Wasser auf das abgekühlte Granulat oder in den heissen Extruder hat jedoch die Nachteile, dass die Dosierung schwanken kann oder auch unerwünschte Temperaturschwankungen auftreten können. In der Regel gehen Teilströme vom Extruder auf mehrere Positionen, welche beispielsweise beim Spinndüsenwechsel unterbrochen werden müssen, so dass die Dosierung von Wasser in aufwendiger Weise angepasst werden müsste. Sowohl die manuelle Zugabe als auch die Pumpe Dosierung mit einer ist zu ungenau, Schwankungen im resultierenden Filament vermieden werden sollen.

15

20

Aufgabe der Erfindung ist es, das aus dem vorgelegten 25 Polymer enthaltene Wasser, welches durch das Aufheizen des Granulats aus dem Polymer entweicht, auf einfache Weise abzuführen.

Eine weitere Aufgabe besteht darin, entstehendes 30 Reaktionswasser abzuführen.

Eine weitere Aufgabe besteht darin, dem abgekühlten Polymer einen bestimmten, vorgegebenen Feuchtegehalt zu geben. Durch die Erfindung kann damit auf eine Wasserzugabe vor dem Extruder verzichtet werden.

WO 97/24389 PCT/CH95/00307

3

Eine weitere Aufgabe besteht darin, dass der Feuchtegehalt in weiteren Bereichen einstellbar ist.

Eine weitere Aufgabe besteht darin, die im Trägergas enthaltenen Monomere, Oligomere und Verunreinigungen zu entfernen.

Eine weitere Aufgabe besteht darin, unnötigen Stickstoffverbrauch zu verhindern, welcher dazu 10 gebraucht würde, um feuchten Stickstoff durch trockenen Stickstoff zu ersetzen.

Die vorliegende Aufgabe wird erfindungsgemäss dadurch gelöst, dass ein Teilstrom des Trägergases mit einer Temperatur von 20-230°C dem Hauptstrom entnommen und durch eine mit Wasser beschickte Gaswaschkolonne so geführt wird, dass der Teilstrom des konditionierten Trägergases mit einem Taupunkt von 10-80°C (100% relative Feuchtigkeit) in den Hauptstrom des Trägergases zurückgeführt wird.

Ein wesentlicher Vorteil ist darin zu sehen, dass beim Einleiten des heissen Teilstroms des Trägergases in das Wasser beim Abkühlen zunächst alle auskondensierbaren und resublimierbaren Anteile, wie Oligomere, im Wasser abgeschieden werden. Gleichzeitig wird die Temperatur des so gereinigten Trägergases durch die Temperatur des Wassers in der Waschkolonne automatisch vorgegeben, womit auch der Taupunkt des Rückstromes zum Reaktor sehr genau eingestellt werden kann (Sättigung). Der Taupunkt im Reaktor selbst gleicht sich mit fortschreitender Prozessdauer der Kopftemperatur des Wäschers an.

25

30

Das hat den weiteren besonderen Vorteil, dass die 35 Regelung sehr einfach zu bewerkstelligen ist. Im Wirbelschichtreaktor selbst kann somit über den Taupunkt auf sehr einfache Weise die Feuchtigkeit des Granulats WO 97/24389 PCT/CH95/00307

während des gesamten Nachkondensationsprozesses unter konstanten Druckverhältnissen gesteuert werden.

Beim Eintritt des Trägergases mit einer Temperatur von 5 20-230°C, bevorzugt 40-200°C, in die Gaswaschkolonne wird dieses abgekühlt und gibt beim Schmelzspinnen störende Fremdstoffe, wie Monomere und Oligomere ab. Das austretende, gereinigte und mit Wasserdampf gesättigte Trägergas, weist beim Austritt aus der Gaswaschkolonne eine Temperatur von 10-80°C, insbesondere von 13-40°C, bevorzugt 13-30°C auf, was jeweils zahlenwertmässig mit dem Taupunkt übereinstimmt.

Damit nach der abgeschlossenen Nachkondensation, gemessen an der relativen Viskosität des Polymers, das heisse Polymergranulat die gewünschte Wassermenge aufzunehmen vermag, wird während der Abkühlphase des Granulats im Wirbelschichtreaktor, die Zufuhr des Trägergases aus dem konditionierten Teilstrom unterbrochen und nur der 20 Hauptstrom bei abgestellter Heizung bzw. unter Kühlung weiter zirkuliert. Nach Erreichen der gewünschten Austragungstemperatur hat sich der Feuchtigkeitsgehalt des Polymers bereits so rasch einstellt, dass das Granulat sofort ausgetragen werden kann. Die Endfeuchte 25 des Granulats beträgt, abhängig vom gefahrenen Taupunkt von 0,025 bis 0,08%, bevorzugt 0,03 bis 0,07%. Der jeweilig gewünschte Feuchtigkeitsgehalt des Granulats lässt sich auf diese Weise sehr genau über den Taupunkt regulieren.

30

35

15

Es wurde in überraschender Weise gefunden, dass die Granulatfeuchte am Ende des Nachkondensationsprozesses, d. h., nach der Kühlphase, nur vom Taupunkt im Trägergas zu Beginn der Abkühlphase abhängt. Der Taupunkt seinerseits hängt nur von den Bedingungen, insbesondere der Waschtemperatur in der Gaswaschkolonne ab.

Das erfindungsgemässe Verfahren soll anhand eines Schemas näher beschrieben werden. Es zeigen:

- Fig. 1 ein Verfahrensschema der Erfindung
- 5 Fig. 2 Kurven des Verlaufs der Nachkondensation und Abkühlung nach dem erfindungsgemässen Verfahren

In Fig. 1 ist mit dem Bezugszeichen 1 ein Wirbelschichtreaktor bezeichnet. Der Wirbelschichtreaktor 1 ist mit einer Eintragsöffnung 2 für das zu behandelnde Polymer 10 und einer Austrageöffnung 3 für das nachkondensierte Polymer versehen. Im unteren Teil des Wirbelschichtreaktors 1 ist eine Druckleitung 4 für die Zufuhr eines Trägergases über einen Wärmeaustauscher 5 vorgesehen. Der Abgang des Trägergases erfolgt im oberen Teil des 15 Wirbelschichtreaktors 1 über eine Rohrleitung 6, einen Zyklonabscheider 7. Zwischen einem Rohrleitungsteil 9 und dem Wärmeaustauscher 5 ist ein Ventilator 10 installiert. In die Druckleitung 4 mündet eine weitere Leitung 11, die über ein Ventil 12 in einen Leitungsteil 13 20 führt, die mit einer Gasverteilungseinrichtung 14 an ihrem unteren Ende in einer Gaswäscherkolonne 15 mündet. Die Gaswäscherkolonne 15 weist in ihrem oberen Teil eine die von einem Regelventil 16 auf, Leitung abgeschlossen wird. Ein Leitungsteil 18 führt von der Leitung 16 über ein weiteres Regelventil 19 und eine Rohrleitungsteil in den 20 Trägergasstromes. In der Leitung 20 ist ein Regelventil für die Zugabe von Stickstoff vorgesehen. Gaswaschkolonne 15 gehört ein temperaturregulierbarer 30 bestehend aus einer Kühlwasserkreislauf, Rohrleitung 22, einer Pumpe 23, einem Wärmeaustauscher 24 und einer oberen Rohrleitung 25.

5

10

15

20

25

30

35

sind die Kurven des Verlaufs der Granulattemperatur und des Taupunktes während der Nachkondensation und Abkühlung nach dem Aufheizung, erfindungsgemässen Verfahren dargestellt. Es ist die Granulattemperatur und der Taupunkt Nachkondensationsscharge mit einem Taupunkt-Sollwert von 32°C während der Hochtemperaturphase bis zum Austrag des Granulats gezeigt. Der besseren Übersicht wegen, gilt die linke Ordinate für die Kurve 1; die rechte Ordinate für die Kurve 2. Kurve 1 gibt die Granulattemperatur und Kurve 2 den Verlauf der Taupunkttemperatur wieder. Aus den Kurven ist ersichtlich, dass kurz bevor das Granulat seine maximale Temperatur von 195°C erreicht hat, der Taupunkt seine Höchstmarke von ca. 40°C überschritten hat, danach abnimmt und bis zum Einleiten der Abkühlphase praktisch konstant weiterverläuft.

Im Betrieb ist der Wirbelschichtreaktor 1 mit Polyamid 6.6-Granulat mit einem Wassergehalt von höchstens 0,4% beschickt. Durch das Aufheizen gibt das feuchte Granulat-Polymer Wasser ab, wodurch der Taupunkt des Trägergases Dadurch kann ansteigt. der Taupunkt Trägergases zunächst zu hoch sein. Ist dies der Fall, wird durch die Gaswaschkolonne dem Hauptkreislauf Wasser Die entzogen. Wirbelschicht wird mittels Trägergasumwälzung erzeugt, wobei der Ventilator 10 das Trägergas mit einem Überdruck über den Wärmeaustauscher nicht durch den gezeigten Siebboden Wirbelschichtreaktors 1 und das Granulat bläst. Druck baut sich nach dem Zyklonabscheider 7 ab, was auch dem Vordruck des Ventilators 10 entspricht. Gleichzeitig wird ein Teilstrom des etwa aufweisenden Trägergases der Druckleitung 4 entnommen und über die Leitungen 11 und dem Leitungsteil 13 der Gasverteilungseinrichtung 14 zugeführt. Die Gasverteilungseinrichtung 14 begast das in der Gaswäscherkolonne enthaltene Wasser. Dabei wird das Trägergas von beispielsweise 190°C auf 40°C abgekühlt. Die Temperatur des Wassers in der Gaswäscherkolonne 15 wird über den Wärmeaustauscher 24 gesteuert, wobei der Gaswäscherkolonne über die Rohrleitung 22 das Wasser mittels der Pumpe 23 entnommen wird, durch den Wärmeaustauscher 24 geführt und im oberen Teil über die Rohrleitung 25 über eine Sprüheinrichtung der Gaswaschkolonne 15 wieder zugeführt wird. In der Gaswaschkolonne 15 werden Monomere und Oligomere abgeschieden. Das konditionierte Trägergas verlässt zwischen 13 und 40°C die Gaswaschkolonne 15 über die Leitung 16 und wird über die Leitung 20 dem Hauptkreislauf, der Leitung 9 vor dem Ventilator wieder zugeführt.

15 Beispiel 1

10

20

25

4000 kg Polyamid 6.6-Granulat werden in einem Reaktor von 90 m³ Gesamvolumen auf 195°C unter Verwirbelung nach dem Zeitverlauf gemäss Fig. 2 aufgeheizt. Nun wird ein Teilstrom des Trägergases durch die Gaswaschkolonne wobei die Wassertemperatur hindurchgeleitet, beträgt. Die Prozesstemperatur wird während etwa 2 Stunden gehalten, während der sich der Taupunkt den gewünschten Wert von 32°C einstellt. Nun wird Teilstrom abgestellt und abgekühlt. Während der Kühlphase wird das im Stickstoff enthaltene Wasser von PA 6.6 absorbiert. Nach dem Abkühlen beträgt die Endfeuchte des Granulates 0.055 % bei einer Genauigkeit von besser als 0.003 %.

30

35

Beispiel 2

In Beispiel 2 wird die gleiche Menge Polyamid 6.6 Granulat auf 189°C, unter Verwirbeln, nach einem ähnlichen Zeitverlauf wie in Fig. 2 aufgeheizt. Während der konstanten Hochtemperaturphase pendelt sich der Taupunkt auf den gewünschten und von der

WO 97/24389

8

Wäschertemperatur vorgegebenen Wert von 13°C ein. Danach abgekühlt. Es resultiert eine Endfeuchte Granulat von 0,033 % mit einer Genauigkeit von besser als ± 0.003 %.

5

sind Die Ergebnisse in der folgende Tabelle zusammengefasst.

Tabelle

10

	Versuch	Taupunkt	Relative Viskosität	Feuchtigkeit
15	Nr.	[°C]	[RV]	[%]
15	1	13.0	75.6	0.033
	2	13.0	93.5	0.026
20	3	25.0	76.0	0.045
	4	32.0	75.6	0.055
25	5	38.0	91.5	0.070

30

35

40

Aus der Tabelle ist ersichtlich, dass die Feuchtigkeit im Granulat in weiten Grenzen in einfacher Weise über den Taupunkt gesteuert werden kann. Die Viskosität wird hingegen durch den zeitlichen Verlauf der Granulattemperatur variiert.

Nach dem erfindungsgemässen Verfahren ist es erstmals möglich, die Nachkondensation und Konditionierung (Einstellen der gewünschten Feuchtigkeit im Granulat) in einem Verfahrensschritt durchzuführen. Die bei der Nachkondensation anfallenden gasförmigen Nebenprodukte sowie Staubpartikel werden auf einfache Weise laufend aus dem Verfahren entfernt. Insbesondere wird eine uniforme Verteilung der Feuchtigkeit im Granulat nur durch Einstellen des Feuchtigkeitsniveaus bei hohen Temperaturen erreicht. Des weiteren werden auch von der Betriebskostenseite erhebliche Einsparungen dadurch erzielt, dass der Stickstoff als Trägergas kontinuierlich rezirkuliert wird und nur geringe Verluste, die durch Undichtigkeit und Temperatureffekte auftreten können, gedeckt werden müssen.

5

15

Durch die Erfindung werden mehrere Verfahrensschritte bezüglich des Wasserhaushaltes des Polymers gleichzeitig während der Nachkondensation gelöst. Dadurch kann nicht nur auf eine Wasserzugabe vor dem Extruder verzichtet werden, sondern die Verfahrensstufen Nachkondensation, Trocknung, Feuchtekonditionierung des Granulats und teilweise Entfernung von Verunreinigungen Dadurch können auch durchgeführt. gleichzeitig Stickstoff eingespart werden. erhebliche Mengen Insgesamt wird mit der Erfindung das ganze Verfahren effizienter und wirtschaftlicher gestaltet.

10

PCT/CH95/00307

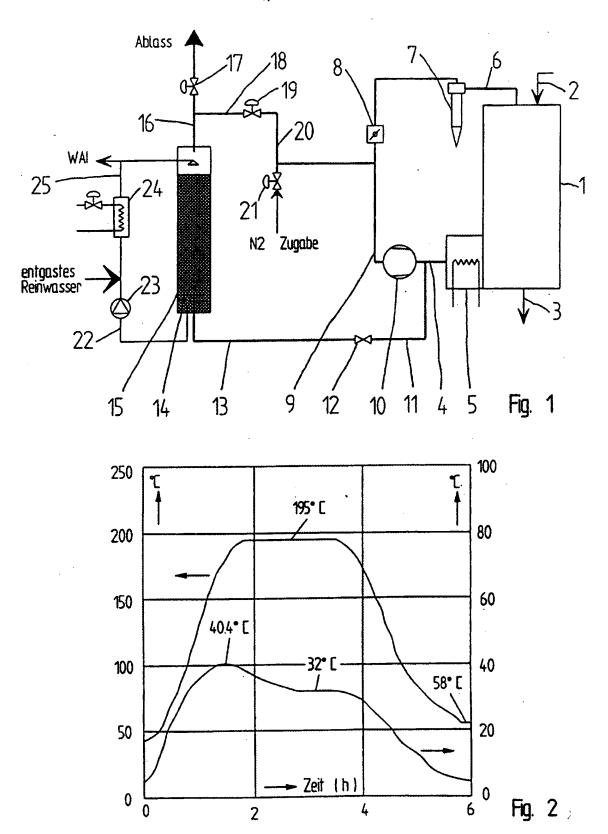
Patentansprüche

5

- einstufigen Nachkondensieren 1. Verfahren zum Polykondensaten, insbesondere von Polyamid 6.6 -Granulat in einem Wirbelschichtreaktor (1) unter Verwendung von Stickstoff (N2) als Trägergas, dadurch 10 gekennzeichnet, dass ein Teilstrom des Trägergases mit einer Temperatur von 20-230°C dem Hauptstrom entnommen und durch eine mit Wasser beschickte Gaswaschkolonne (15) so geführt wird, dass der Teilstrom des konditionierten Trägergases mit einem 15 Taupunkt von 10-80°C (100% relative Feuchtigkeit) in den Hauptstrom des Trägergases zurückgeführt wird.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
 dass in der Abkühlphase des Granulats, die Zufuhr des Teilstroms des Trägergases unterbrochen wird.
 - 3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Steuerung der Endfeuchte des Granulates beim Austrag über den Taupunkt im Trägergas erfolgt, wobei die gemessene Feuchtigkeit im Granulat mit einer Streuung von besser als ± 0.003 % gemessen wird.

30

25



11/13/2006, EAST Version: 2.1.0.14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat Application No
PCT/ H 95/00307

A. CLASSI	FICATION OF SUBJECT MATTER CO8G69/28 CO8G69/46 CO8J3/	/00 C08J5/00
	o International Patent Classification (IPC) or to both national cl	lassification and IPC
	S SEARCHED	
	ocumentation searched (dassification system followed by classi	fication symbols)
PC 6	C08G C08J	
ocumenta	tion searched other than minimum documentation to the extent t	that such documents are included in the fields searched
	data base consulted during the international search (name of data	a hase and, where practical, search terms used)
lectronic o	1919 page countries drawing are missing account women frame or man	
		· .
. DOCUM	MENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of	the relevant passages Relevant to claim No
E	CH,A,686 308 (RHÔNE-POULENC VI 29 February 1996 see the whole document	SCOSUISSE) 1-3
A	EP,A,0 092 898 (ICI) 2 Novembe cited in the application	r 1983
		·
*-	,	
Pu	orther documents are listed in the continuation of box C.	X Patent family members are listed in annex.
* Special (categories of cited documents:	The later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but
'A' docu	ment defining the general state of the art which is not sidered to be of particular relevance	cited to understand the principle or theory underlying the invention
	er document but published on or after the international g date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to
whic	ment which may throw doubts on priority clasm(s) or th is cited to establish the publication date of another	involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention the company of the claimed invention the
'O' docu	ion or other special reason (as specified) ment referring to an oral disclosure, use, exhibition or	cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such docu- ments, such combination being obvious to a person skilled
"P" docu	r means ment published prior to the international filing date but r than the priority date claimed	in the art. "&" document member of the same patent (amily
	he actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
	27 August 1996	28/08/96
Name and	d mailing address of the ISA	Authorized officer
	European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Leroy, A

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

autormation on patent family members

Internet 1 Application No PCT/CH 95/00307

ter	normation on patent family men	lders	PCT/CH	95/00307
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
CH-A-686308	29-02-96	NONE		
EP-A-92898	02-11-83	DE-A- DE-T- JP-A- 58	557466 1231183 3382683 3382683 8197307 4591468	24-12-86 03-11-83 24-06-93 28-10-93 17-11-83 27-05-86
•				٠.
·	•			
	•			•
			•	

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat les Aktenzeichen
PCT/LH 95/00307

. KLASSIE IPK 6	FIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES C08G69/28 C08G69/46 C08J3/00	C 08 J5/00	
Nach der Int	ernationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klass	ifikation und der IPK	
RECHER	CHIERTE GEBIETE		
Recherchiert IPK 6	er Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole COBG COBJ		
Recherchiert	e aber recht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, sow	git diese unter die recherchierten Gebiete	fallen
Während de	r internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Naz	ne der Datenbank und evtl. verwendete	Suchbegnile)
C. ALS WI	ESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		N.
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe	der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
E	CH.A.686 308 (RHÔNE-POULENC VISCOS 29.Februar 1996 siehe das ganze Dokument	SUISSE)	1-3
A	EP,A,0 092 898 (ICI) 2.November 19 in der Anmeldung erwähnt		
		<i>,</i>	
	ibere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu nehmen	X Siehe Anhang Patentfamilie	
* Besonder *A* Verör aber	re Kategonen von angegebenen Veröffentlichungen : ffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist	T° Spätere Veröffendichung, die nach de oder dem Prioritätsdatum veröffendi Anmeldung nicht kollidiert, sondern Erfindung zugrundeliegenden Prinzig Theone angegeben ist	nur zum Verständnis des der sis oder der ihr zugrundeliegenden
'L' Veröl	eldedatum veröffentlicht worden ist Mentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er- inen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer pen im Recherchenhericht senannten Veröffentlichung belegt werden	X' Veröffendichung von besonderer Bed kann allein äufgrund dieser Veröffen erfinderischer Tätigkeit beruhend bet	rachtet werden tennung die beanspruchte Erfindu
soll of susgrange of the susgrange of th	oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben in (wie eführt) iffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung.	kann nicht als auf erinndericher au werden, wenn die Veröffendichung i Veröffendichungen dieser Kategorie diese Verbindung für einen Fachman & Veröffendlichung, die Mitglied dersel	int einer oder mehreren anderen in Verbindung gebracht wird und in naheliegend ist iben Patentfamilie ist
Datum de	27. August 1996	Absendedatum des internationalen R 28. DB.	
L	d Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter	
,	Europäisches Patentarnt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-3016 Far (+31-70) 340-3016	Leroy, A	

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

2

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentlamilie gehören

Interna / les Aktenzeichen
PCT/ UH 95/00307

Im Recherchenbericht ingeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung	
CH-A-686308	29-02-96	KEINE			
EP-A-92898	92-11-83	AU-B-	557466	24-12-86	
2		AU-B-	1231183	03-11 - 83	
		DE-A-	3382683	24-06-93	
		DE-T-	3382683	28-10-93	
		JP-A-	58197307	17-11-83	
		US-A-	4591468	27-05-86	

Formbiatt PCT/ISA/210 (Anhang Patent/amilie)(Juli 1992)